

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-275459  
 (43)Date of publication of application : 01.10.1992

(51)Int.Cl. H01L 27/14  
 G02B 1/10

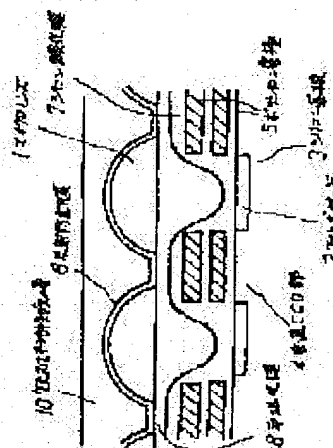
(21)Application number : 03-037171 (71)Applicant : SHARP CORP  
 (22)Date of filing : 04.03.1991 (72)Inventor : NAKAI JUNICHI  
 NAKA SHUNICHI

## (54) SOLID-STATE IMAGE PICKUP DEVICE AND FOR MANUFACTURE THEREOF

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To reduce the reflectance from 5-10% to about 1-5%, by forming an antireflective film with a given thickness over a microlens surface uniformly.

**CONSTITUTION:** An antireflective film 6 is formed by laminating the surface of a microlens 1 with a monomolecular layer, which is made of a solution of any of fluorine-contained epoxy resin, acrylic resin, polyester resin, methacrylate resin, or phenol aldehyde resin in an ethereal or ketonic solvent in which hydrogen atoms have been substituted by fluorine atoms, in the Langmuir-blodgett's method or the water surface cast method.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-275459

(43) 公開日 平成4年(1992)10月1日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 27/14

G 0 2 B 1/10

A 7820-2K

8223-4M

H 0 1 L 27/14

D

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平3-37171

(22) 出願日

平成3年(1991)3月4日

(71) 出願人 000005049

シヤープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 仲井 淳一

大阪市阿倍野区長池町22番22号 シヤープ株式会社内

(72) 発明者 仲 俊一

大阪市阿倍野区長池町22番22号 シヤープ株式会社内

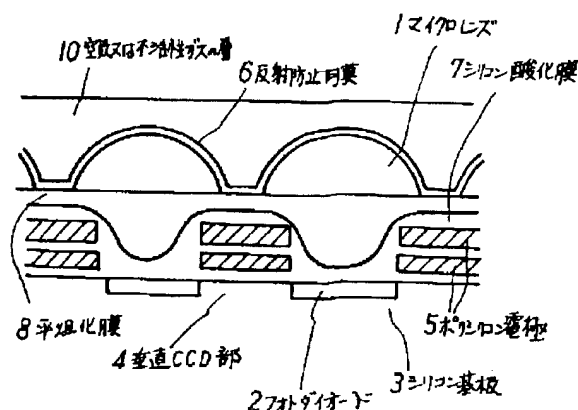
(74) 代理人 弁理士 梅田 勝

(54) 【発明の名称】 固体撮像素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 エーテル又はケトン中の水素原子をフッ素原子に置換した溶媒に、フッ素を含むエポキシ樹脂又はアクリル樹脂又はポリエステル樹脂又はメタクリル樹脂又はフェノール樹脂を溶解した溶液の単分子膜をラングミュア・プロジェクト法又は水面キャスト法により、マイクロレンズ1の表面に積層することにより、反射防止膜6を形成する。

【効果】 所望の厚さの反射防止膜をマイクロレンズ表面に均一に形成することができ、反射率は5～10%から1～5%程度に低減できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 各受光部上にそれぞれマイクロレンズを有する固体撮像素子に於いて、上記マイクロレンズ上に、所定の厚さのフッ素含有樹脂膜から成る反射防止膜を形成したことを特徴とする固体撮像素子。

【請求項2】 各受光部上にそれぞれマイクロレンズを有する固体撮像素子に於いて、エーテル又はケトンに於ける水素原子をフッ素原子で置換した溶媒にフッ素含有樹脂を溶解させた溶液の単分子膜をLB法又は水面キャスト法により、マイクロレンズ上に積層し、上記マイクロレンズ上に所定の厚さのフッ素含有樹脂膜からなる反射防止膜を形成することを特徴とする請求項1記載の固体撮像素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、各受光部上にそれぞれマイクロレンズを有する固体撮像素子及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来のマイクロレンズを有するCCD固体撮像素子の構成を図3に示す。1はマイクロレンズ、2はフォトダイオード、3はシリコン基板、4は垂直CCD部、5はポリシリコン電極、7はシリコン酸化膜、8は平坦化膜、10は空気又は不活性ガス層を示す。

【0003】マイクロレンズ1は、フォトダイオード2に入射する光の量を増し、感度を上げる目的で形成される。このマイクロレンズ1を構成する材料は透明樹脂であり、アクリル樹脂やポリスチレン等が使われている。該透明樹脂の表面の反射率は5～10%程度である。しかし、このマイクロレンズ表面に光の反射防止膜は、形成されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】CCD固体撮像素子は、近年感度の向上が著しく、人間の目よりも優れたものが製造されるようになった。そして、マイクロレンズの表面に光の反射防止膜を形成する技術が確立できれば、さらに感度を向上させ、夜間等の安全面への用途が拡大する。

【0005】しかし、厚さ0.1～0.2μm程度の膜を、図3に示す様な縦横幅5μm～10μm、厚さ2μm～4μm程度の微細な凸レンズの表面に形成する技術は、従来全くなかった。例えば、半導体素子の表面に高分子樹脂の膜を形成するのに、一般に用いられるスピコート法を用いるとマイクロレンズの凸部の為に塗布ムラを生じる。

【0006】本発明は、マイクロレンズ表面に均一の厚さの反射防止膜を有する固体撮像素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の本発明で

ある固体撮像素子は、マイクロレンズ表面に厚さが均一な反射防止膜を有することを特徴とする。

【0008】また、請求項2記載の本発明である固体撮像素子の製造方法は、フッ素を含むエポキシ樹脂又はポリエステル樹脂又はメタクリル樹脂又はフェノール樹脂を溶した、エーテル分子又はケトン分子中に含まれる水素原子をフッ素原子に置換した溶媒の単分子膜をマイクロレンズ表面に積層し、反射防止膜を形成することを特徴とする。

【0009】

【作用】上記請求項1記載の本発明を用いることによって、マイクロレンズに入射する光に対する反射率を低減することができる。

【0010】また、上記請求項2記載の本発明を用いることによって、所望の厚さの反射防止膜を均一の厚さでマイクロレンズの表面に形成することができる。

【0011】

【実施例】以下、実施例に基づいて、本発明を詳細に説明する。

【0012】図1に請求項1記載の本発明の固体撮像素子の構成図を示す。1はマイクロレンズ、2はフォトダイオード、3はシリコン基板、4は垂直CCD部、5はポリシリコン電極、6は反射防止膜、7はシリコン酸化膜、8は平坦化膜、10は空気又は不活性ガス層である。図1に示す様に、請求項1記載の本発明の固体撮像素子のマイクロレンズ1は、表面上に反射防止膜6が厚さが均一で形成されている。この反射防止膜6の材料には、フッ素を含むアクリル樹脂又はポリエステル樹脂又はメタクリル樹脂又はフェノール樹脂（以下「フッ素含有樹脂」という）が用いられている。

【0013】次に、請求項2記載の製造方法について述べる。まず、所定の溶媒にフッ素含有樹脂を溶解する。溶媒として用いることのできるものは、エーテル又はケトンに於ける水素原子をフッ素原子で置換したものである。フッ素含有樹脂の比率は10%以下、望ましくは5%以下である。10%を超えると前記フッ素樹脂の粘度が高くなり、単分子膜及び薄膜の形成が困難になるためである。

【0014】次にラングミュア・プロジェクト法（以下「LB法」という）又は水面キャスト法を用いて、マイクロレンズ1の表面上に上記フッ素樹脂の単分子膜9を積層させ、反射防止膜6を形成する。図2にLB法の原理を示す。

【0015】本発明に於いて、LB法は、主に分子数の小さな揮発性の高い溶媒を用いる場合に行われる。LB法を行う場合は、水面上に上記フッ素含有樹脂溶液を滴下する。滴下後、揮発性の高い溶液は、大部分が蒸発し、フッ素含有樹脂が残る。水面上の単分子膜に表面圧を十分にかけ、固体膜9の状態を保つ（図2(a)）。

次に、図2(b)～(d)に示す様に、該単分子膜9を

横切る方向にウェハー又はチップを上下させる。所望の膜厚が得られるまで単分子膜をマイクロレンズ1の表面に累積させる。その後、必要に応じてベーキングし単分子膜積層膜の溶媒分子を除去してマイクロレンズ1との密着性を上げる。これにより、フッ素含有樹脂から成る均一な厚さの反射防止膜が形成される。

【0016】次に、水面キャスト法を行う場合は、フッ素樹脂溶液を水面上にスポイト等で数滴滴下することにより展開すれば、厚さ数100Åの薄膜が得られる。次に必要とあらば酸素雰囲気中で放電することにより、マイクロレンズ1表面を酸化し、親水性にして、吸着性を高める。その後、LB法と同様に、ウェハー又はチップを上下させることによってマイクロレンズ1の表面に単分子膜を積層させるか、あるいはウェハー又はチップを水平に保ちながら水面にできるだけ近づけたのち、わずかに傾けて一端から薄膜に接触させ、単分子膜をマイクロレンズ1上に付着させる。その後LB法と同様にベーキングし、マイクロレンズ1との密着性を上げる。

【0017】以上の様にして、形成された反射防止膜の厚さの適用範囲は、マイクロレンズの屈折率やフッ素含有樹脂の屈折率、マイクロレンズの厚さ、さらに入射光の波長等により変わってくるが、0.05~0.5μm程度となる。

【0018】本発明は、固体撮像素子に於けるマイクロレンズに反射防止膜を設けることを特徴とするが、他に、液晶表示装置(LCD)に於いても実施可能であ

る。

【0019】

【発明の効果】以上、詳細に説明した様に、請求項1記載の本発明の固体撮像素子を用いることにより、該固体撮像素子の感度は、例えば、F4で1000LXの条件で、約5~10%向上する。尚、表面反射率は、従来の固体撮像素子に於いては、5~10%であるのに対し、本発明の固体撮像素子では、1~5%程度に減少した。また、請求項2記載の固体撮像素子の製造方法を用いることにより、マイクロレンズ表面上にムラなく厚さ均一に、所望の反射防止膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の固体撮像素子の構造断面図である。

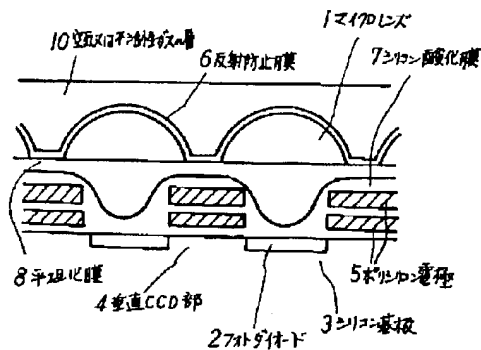
【図2】LB法の原理を示す図である。

【図3】従来の固体撮像素子の構造断面図である。

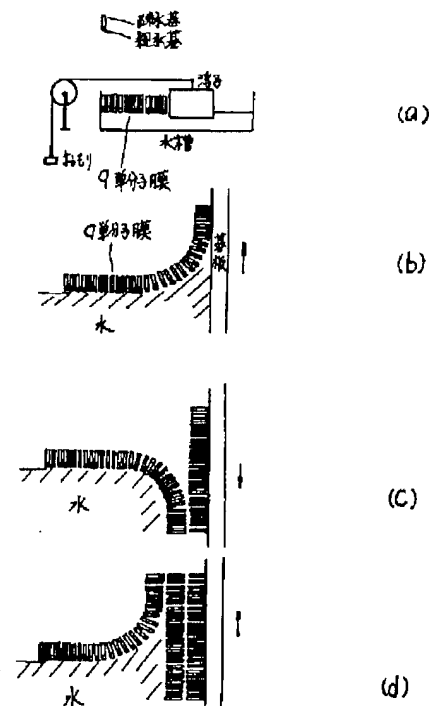
【符号の説明】

- 1 マイクロレンズ
- 2 ホトダイオード
- 3 シリコン基板
- 4 垂直CCD部
- 5 ポリシリコン電極
- 6 反射防止膜
- 7 シリコン酸化膜
- 8 平坦化膜
- 9 単分子膜
- 10 空気又は不活性ガス層

【図1】



【図2】



(4)

特開平4-275459

【図3】

